

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-283098

(43)Date of publication of application : 27.10.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/02
H01L 21/66

(21)Application number : 06-089133

(71)Applicant : TAKASAGO THERMAL ENG CO
LTD

(22)Date of filing : 04.04.1994

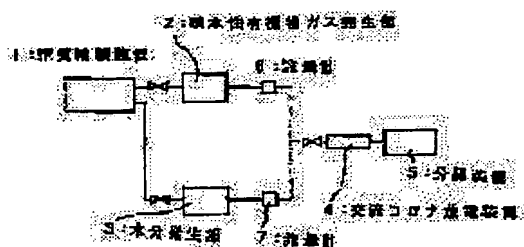
(72)Inventor : KOSAKA YASUO
OKADA TAKAO
SAKATA SOICHIRO

(54) STANDARD PARTICLE GENERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a standard particle generator for supplying fine particles of nm size excellent in uniformity stably.

CONSTITUTION: The standard particle generator comprises a material gas supply means 1, mixture gas forming means 2, 3 for supplying moisture and a hydrophobic organic gas to the material gas fed from the means 1 until a specified concentration is reached, and means 4 for exciting AC corona discharge in the mixture gas formed by the mixture gas forming means. Cluster ions of moisture and hydrophobic organic substance are generated through AC corona discharge and desired fine particles are produced. The particle size can be made uniform by disposed a classifying means 5 in the downstream.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-283098

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl.⁵H 0 1 L 21/02
21/66

識別記号

Z

庁内整理番号

Z 7630-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平6-89133

(22) 出願日

平成6年(1994)4月4日

(71) 出願人 000169499

高砂熱学工業株式会社

東京都千代田区神田駿河台4丁目2番地8

(72) 発明者 向阪 保雄

大阪府堺市茶山台3-34-10

(72) 発明者 岡田 孝夫

東京都町田市玉川学園2-16-13

(72) 発明者 阪田 総一郎

神奈川県横浜市緑区鴨志田町807-43

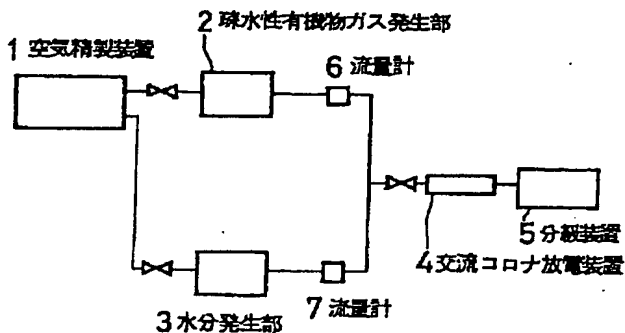
(74) 代理人 弁理士 金本 哲男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 標準粒子発生装置

(57) 【要約】

【目的】 均一性に優れたnmサイズの微粒子を安定供給するための標準粒子発生装置を提供する。

【構成】 本発明装置は、原料ガス供給手段(1)と、その原料ガス供給手段により供給された原料ガスに水分および疎水性有機物ガスを所定の濃度に達するまで加える混合ガス形成手段(2、3)と、その混合ガス形成手段により形成された混合ガス中に交流コロナ放電を励起する放電手段(4)とを備えている。交流のコロナ放電により、水分と疎水性有機物のクラスタイオンが生成され所望の微粒子を得ることができる。さらに下流に分級手段(5)を設けて、粒子径の均一化を図ることも可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相中に粒子径が略均一な核粒子を分散させるための標準粒子発生装置において、

原料ガス供給手段と、その原料ガス供給手段により供給された原料ガスに水分および疎水性有機物ガスを所定の濃度に達するまで加える混合ガス形成手段と、その混合ガス形成手段により形成された混合ガス中に交流コロナ放電を励起する放電手段とを備えたことを特徴とする、標準粒子発生装置。

【請求項2】 前記混合ガス形成手段に供給される原料ガス中に含まれる水分および有機物ガスを実質的に除去するためのガス精製手段を設けたことを特徴とする、請求項1に記載の標準粒子発生装置。

【請求項3】 前記放電手段の下流に、所定の粒径範囲の微粒子のみを分級するための分級手段を設けたことを特徴とする、請求項1または2に記載の標準粒子発生装置。

【請求項4】 前記放電手段が、導電性の針状電極を絶縁材で被覆した放電極を備えていることを特徴とする、請求項1、2または3のいずれかに記載の標準粒子発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、標準粒子発生装置に係り、特に、半導体や液晶ディスプレイの製造プロセスの気相中に含まれるnmサイズの超微粒子を管理するために使用されるパーティクルカウンタの検定や、半導体や液晶ディスプレイの製造プロセスの気相中に含まれるnmサイズの超微粒子を除去するために使用されるフィルタの捕集効率測定に、不可欠なnmサイズの標準粒子発生技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、LSIの高集積化が進み、ハーフミクロンのパターンサイズをもつ16Mビットの集積回路が生産され始めている。そして、パターンサイズの微細化が進展するにつれて、プロセスにおいて欠陥として現れる汚れの残存量をより厳しく管理する必要が生じている。

【0003】 現在の半導体産業において管理されるべき表面汚染の目標は、粒子の汚れに関しては、 $0.05\mu\text{m}$ 以上のものを8インチウエハで数個レベルに抑えることであり、表面重金属不純物汚れに関しては、 $10^9\text{atoms}/\text{cm}^2$ レベルに抑えることである。なお「粒子の汚れ」に関しては、ある「大きさ」以上の粒子自体がデバイス回路の断線・短絡を引き起こす障害の原因となる。一方、「表面重金属不純物汚れ」に関しては、表面に付着した粒子状または分子状の重金属不純物が、製造プロセスに伴う加熱、酸化などにより、表面から内部に染み込んで、デバイスの動作不良を引き起こす障害の原因となる。したがって、たとえ $0.05\mu\text{m}$ よりも小

さな「超」微粒子であっても、その化学成分がデバイスの動作不良を起こす可能性がある場合には、その表面汚染を見逃すわけにはいかない。

【0004】 ここで、「超」微粒子による表面汚染について具体的な例を上げてみる。いま、重金属を主成分とする3nmの大きさの超微粒子がシリコンウエハ($10^{15}\text{Si atoms}/\text{cm}^2$)の表面に付着したとする。重金属原子の大きさを3オングストロームと仮定すると、この粒子中には 10^3 個のオーダで重金属原子が含まれる。この付着粒子が製造プロセスに伴う加熱によって $1\mu\text{m}$ 平方の範囲のウエハ表面に拡散したとする。この範囲には、重金属不純物によって $10^{11}\text{atoms}/\text{cm}^2$ のオーダの汚染が生じることになり、現状のデバイスで問題となる上記 $10^9\text{atoms}/\text{cm}^2$ レベルを軽く越えてしまうことになる。したがって、今後の半導体製造においては、重金属、炭素等を主成分とするnmサイズの超微粒子も十分管理しなければならない。

【0005】 本発明は、かかる技術的立脚点に連なるものであり、半導体製造プロセスの気相中に含まれるnm超微粒子を管理するために使用されるパーティクルカウンタの検定や、半導体製造プロセスの気相中に含まれるnmサイズの超微粒子を除去するために使用されるフィルタの捕集効率測定に、不可欠なnmサイズの標準粒子発生技術に関するものである。

【0006】 一般に計測器の較正に使用される標準粒子としては、粒子径の均一さ(単分散性)、発生濃度の安定性、発生の容易性と経済性が特に重要と考えられている。そして、標準粒子の発生方法としては、一般に粒子の生成機構の点から、1. 蒸発・凝縮法、2. 化学反応法、3. 機械的分散法の3つの方法に分類することができる。

【0007】 1. 蒸発・凝縮法

過飽和状態にある雰囲気において、核となる微粒子やイオンが存在すると、それらが核となって有核凝縮が起こり、また核となる物質が存在しない場合であっても、蒸気分子同士の空間的・時間的な濃度のゆらぎによって、それらから安定な粒子が成長する、いわゆる無核凝縮が生じる。本発明法はこれらの現象を利用したもので、低融点粒子発生法と高融点粒子発生法の二つがある。

【0008】 (1) 低融点粒子発生法

ステアリン酸やDOP(ジオクチルフタレート)などのように、融点が 100°C 前後までの物質から成る粒子の発生法である。本発明法の代表例であるSinclair-Lamer型粒子発生器(Sinclair, D., Lamer, V.K. (1949): Light scattering as a measure of particle size in aerosols, Chem. Revs, Vol. 44, p. 245-267)を図12に示す。

【0009】 図中の101は核粒子を発生させる部分で、約1リットルのバイレックスガラスでできており、高電圧スパークによってイオンを発生させたり、食塩等

を含浸させたコイルの加熱によって核を発生させる。つぎに102は蒸発部で2リットルのバイレックス容器でできており、蒸発させる物質の沸点や発生させたい粒子径によるが100～200℃の間で加熱される。

【0010】102内の液中には、先端にノズルの付いたパイプが挿入され、これによってバブリングを行う。空気流量は、101を通過する流量とこのノズルに吹き込む流量の合計となり、通常は1～4リットル/分である。

【0011】核粒子とバブリングによるミストと蒸気とはつぎの再熱部103に送り込まれる。再熱部103と蒸発部102の接続パイプの再熱部側には2mm径の2個のノズルがあり、これらがこのノズルを介して再熱部に吹き込まれ、かつ再熱部を300℃に加熱することにより、混合と完全な蒸発が行われる。このようにして核を含んだ蒸気は104の凝縮部に導入される。この凝縮部104は内径20mm、外径30mm、長さ30cmの2重管で、この部分で徐冷されることで核粒子の周りに蒸気が凝縮し、均一な粒子に成長する。

【0012】この発生法によれば、0.1～20μm程度の範囲の粒子の発生が可能であり、比較的均一な粒子径が得られる。しかし、nmサイズの粒子発生が難しいこと、粒子の発生状態が安定するまでに数時間以上要すること、発生粒子の安定性と再現性に乏しいこと、蒸発部102の液消費量が多いこと、製作費が高価であることなどの欠点を有する。

【0013】(2) 高融点粒子発生法

本発生法は前述した低融点粒子の発生法と基本的には同じであるが、鉛、亜鉛、カドニウム、マンガ、テルルなどの金属粒子や、塩化ナトリウム、沃化鉛などの塩ヒュームといった高融点粒子を発生するためのものである。

【0014】向坂ら(Kousaka, Y., Niida, T., Okuyama, K., Tanaka, H. (1982): Development of a mixing type condensation nucleus counter, Journal of Aerosol Sci., Vol. 13, p. 231-240)は、CNC (Condensation Nuclei Counter; 凝縮核計数装置、詳しくは後述)の試験用として、図13に示すように、電気炉105で発生させたNaCl, DOP, ZnCl₂等の蒸気をシースエアで囲み込むことで、蒸気および成長粒子の壁面への沈着損失を防ぎ、急冷室106において液体窒素によって急冷することでエアロゾル粒子を得た。図示の例では、キャリアエア、シースエアともに窒素ガスを用い、流量は1リットル/分と一定値に保つ。ZnCl₂粒子で粒径0.01μm、DOP粒子で0.02～0.05μm、発生濃度は10³～10⁶個/cm³である。

【0015】福岡ら(福岡信彦、杉本和義、田島奈保子、早野富男(1985):クリーンルームにおける微粒子計測とモニタリング手法について、第3回エアロゾル科学・技術研究討論会要旨集、p. 75～77)は、

向坂らのものと同じ装置を試作し、流量一定の下での電気炉の温度と発生するNaCl粒子の粒度分布の関係を調べている。その一例を図14に示す。図13の装置は、(Differential Mobility Analyzer:微分型移動度分析器、詳しくは後述)と組み合わせることで特に0.05μm以下の任意の単分散標準粒子の発生に使われている。

【0016】高融点粒子発生法の欠点は、高温に加熱して冷却するための電気炉や冷却装置を必要すること、装置全体が大型化すること、高価であること、加熱部における蒸発物質の酸化を防ぐために通常はHeやN₂などの不活性ガスを流し続ける必要があることなどである。

【0017】2. 化学反応法

光化学スモッグに代表される光化学反応によるガスー粒子変換がその代表例である。粒子発生法として、NH₃とHClを気相で反応させてNH₄Cl粒子を生成することは、よく知られている。手軽に発生できるが、発生粒子のコントロールが難しいという欠点がある。

【0018】3. 機械的分散法

(1) 液体の噴霧・分散

ネブライザ、アトマイザなどにより霧吹き原理を利用して可溶性物質を含んだ溶液のミストを発生して比較的多分散な粒子を発生させる方法と、特殊な機械的分散によって単分散ミストを発生させる方法に大別できる。発生したミストを蒸発・凝縮器に通すことで、溶媒成分蒸発後に可溶性物質が微粒子として気中に取り残されることになる。

【0019】図15は、リユー(Liu)ら、(Liu, B.Y. H., Lee, K.W. (1975): An aerosol generator for high stability, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 36, p. 861-865)により開発されたシリンジポンプ式アトマイザである。アトマイザ部には定量シリンジポンプによって液が供給される。通常のネブライザではドレインとして液溜めに戻った溶液濃度が動作時間とともに濃くなり発生粒径が大きくなる欠点があるが、この手法によればシリンジ容量と液供給速度を適切に選ぶことにより数時間にわたって安定な発生が行える。この装置の下流に簡単な蒸発・凝縮器を取り付けて発生ミストの単分散性を高めることができる。例えば、アルコールに溶かすDOP原液の割合を変えることで粒径0.032μmから1.3μmの範囲でDOP粒子を得ている。

【0020】(2) 単分散粒子懸濁液の噴霧

圧縮空気を利用したネブライザによって単分散な粒子懸濁液を噴霧することで標準粒子を得る方法である。単分散粒子懸濁液としてはポリスチレンラテックスが有名で、エアロゾルにかかわる多くの分野で広く用いられている。発生可能な粒子径の下限は0.05μm程度である。

【0021】(3) ダストの分散

粉体を気中に分散して標準粒子とする方法である。発生

可能な粒子径の下限はサブミクロンサイズである。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】以上の説明より明らかなように、従来の標準粒子発生法のうち、nmサイズの粒子が得られるのは、「蒸発・凝縮法に基づく高融点粒子の発生」のみである。しかしながら、この方法には、高温に加熱して冷却するための電気炉や冷却装置を必要とすること、装置全体が大型化すること、高価であること、加熱部における蒸発物質の酸化を防ぐために通常はHeやN₂などの不活性ガスを流し続ける必要があることなどの問題点がありその解決が希求されていた。

【0023】本発明は、かかる技術的立脚点に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体製造プロセスの気相中に含まれるnm超微粒子を管理するために使用されるパーティクルカウンタの検定や、半導体製造プロセスの気相中に含まれるnmサイズの超微粒子を除去するために使用されるフィルタの捕集効率測定に、不可欠なnmサイズの標準粒子を発生するための新規かつ改良された装置を提供することであり、さらに詳細には、従来の標準粒子方法または装置のように、高価で複雑な構造の電気炉や冷却装置を必要としないため装置全体の小型化、低価格化を図ることが可能であり、短時間で粒子の発生状態を安定させることが可能であり、さらに発生粒子の安定性と再現性に優れたnmサイズの標準粒子発生装置を提供することである。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1に記載の気相中に粒子径が略均一な核粒子を分散させるための標準粒子発生装置は、原料ガス供給手段と、その原料ガス供給手段により供給された原料ガスに水分および疎水性有機物ガスを所定の濃度に達するまで加える混合ガス形成手段と、その混合ガス形成手段により形成された混合ガス中に交流コロナ放電を励起する放電手段とを備えたことを特徴としている。

【0025】また請求項2に記載の装置は、請求項1に記載の標準粒子発生装置に、さらに前記混合ガス形成手段に供給される原料ガス中に含まれる水分および有機物ガスを実質的に除去するためのガス精製手段を設けたことを特徴としている。

【0026】さらに請求項3に記載の装置は、請求項1または2に記載の標準粒子発生装置の放電手段の下流に、所定の粒径範囲の微粒子のみを分級するための分級手段を設けたことを特徴としている。

【0027】さらにまた請求項4に記載の装置は、請求項1、2または3のいずれかに記載の標準粒子発生装置に使用する放電手段として、導電性の針状電極を絶縁材で被覆した放電極を備えているものを使用することを特徴としている。

【0028】

【作用】請求項1に記載の発明によれば、原料ガス供給

手段により精製空気や不活性ガスなどの原料ガスを供給し、その原料ガスに対して混合ガス形成手段により水分（水蒸気）およびベンゼンなどの疎水性有機物ガスを所定の濃度に達するまで加え、その混合ガスに対して放電手段により、交流のコロナ放電を励起することにより、混合ガス中に疎水性有機物と水分の両者で構成された正と負の分子クラスタイオンが発生する。そしてこの正と負の分子クラスタイオンは、直ちにクーロン力の作用で結合・中和するので、nmサイズの水および疎水性有機物微粒子を短時間で安定的に生成することが可能である。

【0029】また請求項2に記載の発明によれば、ガス精製手段により原料ガス中に含まれる水分および有機ガスが、図16に示すように、たとえば10ppb未満に実質的に除去されるので、この水分および有機ガスが実質的に除去された原料ガスをバックグラウンドとして、混合ガス形成手段による水分および疎水性有機物ガスの濃度調整を高い精度で正確かつ容易に行うことが可能となる。

【0030】さらに請求項3に記載の発明によれば、たとえば静電式粒度分布測定器のような分級手段によりある粒径範囲の超微粒子のみを分級して希釈することにより、既知粒径、既知濃度の超微粒子を標準粒子として供給することが可能となるので、均一性に優れたnmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生させることができる。

【0031】さらにまた請求項4に記載の発明のように、本願出願人に係る特開平3-230499号や特開平3-230500号に開示されているようなセラミックスなどの絶縁材で被覆された導電性の針状放電極を用いることにより、金属性の電極を用いた場合に生じるような放電時の酸化・スパッタ作用による電極の劣化と発塵を抑えることが可能なので、nmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生させることができる。

【0032】

【実施例】以下に添付図面を参照しながら、本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置の好適な実施例について詳細に説明する。

【0033】図1には本発明を適用可能な標準粒子発生装置の典型的な装置構成が示されている。図中、1は空気精製装置、2は疎水性有機物ガス発生部、3は水分発生部、4は交流コロナ放電発生装置、5は分級装置である。空気精製装置1（たとえば、Air Purifier, Model N-9, (株)リキッドガス製）に導入された精製空気、あるいはアルゴンや窒素などの不活性ガスなどの原料ガスは、そこで水分および疎水性有機物ガスを実質的に除去される。なお、ここに云う「実質的に除去」とは、たとえば図16に示すように、10ppb程度以下に水分（H₂O）やSO_xやNO_xを除去した状態を指すものとす。また、本実施例における気中ガス成分濃度は全て

容量分率で表示する。

【0034】そして、本発明によれば空気精製装置1により発生されたクリーンエアは、バックグラウンドガスとして、それぞれ別個に構成された2系統の管路を介して、それぞれ別個に構成された疎水性有機物ガス発生部2と水分発生部3に送られる。ベンゼンガスなどの疎水性有機物ガスを発生させるための疎水性有機物ガス発生部2には、たとえば、標準水分発生装置(MG-10、日立東京エレクトロニクス(株)製)を使用することが可能である。この装置は、ベンゼンをクリーンエア1リットル/分に対して0~20ppmまで制御して発生できるものである。一方、水分発生部3には超純水が充填されたボトルを介挿されており、そのボトルの開口度を変化させて、クリーンエアと水面との接触面積を変化させることにより、水分濃度の調整を行うことができる。また、水分発生部3において発生する水のミストを除去するため下流側にエリミネータを取り付けることが好ましい。なお、このときの水分濃度は露点計(MBW電子冷却式露点計, DP3-DK1806、日本冶金化学工業(株)製)により測定することが可能である。

【0035】疎水性有機物ガス発生部2と水分発生部3に、それぞれ1リットル/分のクリーンエアを流し、その結果得られた、所望の濃度の疎水性有機物を含有するガスと、所望の濃度の水分を含有するガスとを、それぞれ流量計6、7により流量制御しながら混合し、合計2リットル/分の混合ガスを形成する。この混合ガスを図2および図3に示す交流コロナ放電装置4に導き、交流のコロナ放電を励起することにより、混合ガス中に疎水性有機物と水分の両者で構成された正と負の分子クラスティオンを発生させる。そしてこの正と負の分子クラスティオンは、直ちにクーロン力の作用で結合・中和するので、nmサイズの水および疎水性有機物微粒子を短時間で安定的に生成することが可能である。

【0036】この交流コロナ放電装置4は、たとえば特開平4-370697号に記載のようなノズル型イオナイザを使用することが可能である。このノズル型イオナイザは、混合ガスが流入する管路10に対して略直角方向に分岐するノズル11の内側ほぼ中央に配置された針状の放電極12と、そのノズル11の外周を囲むように配置されたリング状の放電対極13とから構成されている。針状の放電極はタングステンなどの導電性金属からなる電極を石英ガラスなどの絶縁材により被覆して構成される。針状の放電極12は、より具体的には、図3に示すように、ネジ14を備えたホルダ15に一端が固定された石英ガラス管16内に同心円的に針状電極17が取り付けられている。石英ガラス管16の封止された先端は先尖りに形成され、この先端部内側に針状電極17の先端が当接している。

【0037】さらにホルダ15はリード線18のテフロンチューブ19に対してネジ14を介して脱着可能に取

り付けられ、このテフロンチューブ19を貫通して放電極内部の金属電極17がリード線内部の金属導体20に連通している。この金属導体20は、図2に示すように、交流電源21に接続されており、たとえば11.5kV、60Hzの交流電圧を印加することにより、交流コロナ放電をノズル内に発生させ、混合ガス中に疎水性有機物と水分の両者で構成された正と負の分子クラスティオンを発生させることが可能である。

【0038】そしてノズル型イオナイザによりイオン化された流量2リットル/分の混合ガスは、さらに下流の分級装置5に送られ、ある粒径範囲の超微粒子のみを分級して希釈し、既知粒径、既知濃度の超微粒子を標準粒子として、検定対象であるパーティクルカウンタやフィルタに供給することが可能である。

【0039】この分級装置5としては、たとえば図4に示すDMA(Differential Mobility Analyzer: 微分型移動度分析器)を使用することが可能である。図4に示す移動度分析器(DMA)20は、粒子を荷電させ、一定の電界中に導き、粒子の電気移動度(モビリティ)を利用して粒子の分級を行うものであり、図示のように、分析部の中心ロッド21の下部に細いスリット22が設けられており、このスリットを通して一定の移動度を有する粒子のみが取り出される分級手法である。分級精度を上げるために放射線源23、例えばアメリシウムやクリプトンを用いて両イオンの拡散場をつくり、図5に示すフックス-ボルツマン(Fuchs-Boltzmann)の平衡荷電分布(高橋幹二編(1984): 応用エアロゾル学、(株)養賢堂、p. 270)を生じさせる構造となっており、粒径スペクトル計測が可能な程度の分解能を有している。フックス-ボルツマン分布(影像力あり)では、3nm(0.003 μ m)の粒子は100個のうちおよそ1個ずつが正と負に帯電していることになる。つまり、3nm(0.003 μ m)の粒子のみからなるエアロゾルを図4に示すDMAに通過させると、もとのエアロゾル総個数の約1%が、直流電圧Vの極性に依りて、正または負の帯電粒子としてDMA出口側で得られることになる。このようにして篩い分けた帯電粒子個数は、エレクトロメータEM(微小電流計の一種)で計測される。なお図4において、Fはメンブレンフィルタ、Pはポンプ、Mは流量計である。

【0040】つぎに上記のように構成された標準粒子発生装置により発生された粒子をCNC(Condensation Nuclei Counter; 凝縮核計数装置)により計測した結果を図6~図8を参照しながら説明する。なおここで使用するCNC(凝縮核計数装置は、清浄度の高い空気中の微粒子(サブミクロン以下の大きさ)の計数を行うものであり、その概要を図9に示す。図示のように、エアロゾル(微粒子を含む清浄空気)が、n-ブチルアルコール(ブタノール)で飽和された円筒状の飽和チューブ30を通過し、さらに凝縮チューブ(冷却管)で10℃ま

で冷却されることにより、ブタノールの過飽和状態が形成される。そしてチャンバ32において、アルコール蒸気は微粒子を凝縮核として凝縮し粒子として成長していく。そして巨大化した粒子をランプ33、レンズ34、集光レンズ35および光検出器36から構成される光学装置で計数するものである。

【0041】まず図6～図8に示すDMAで測定した粒径分布の縦軸表示 $dN/d(\ln Dp)$ [個/cm³]の意味について簡単に説明する。すでに説明したように、DMAは帯電した粒子をある粒径範囲区分ごとに測定するものである。図10は、図4のDMA20で測定される帯電粒子の粒径範囲区分中心点 Dp と、区分幅 ΔDp の関係を示したものである。例えば、 $Dp=4.84\text{ nm}$ では $\Delta Dp=0.66\text{ nm}$ であるから、 $(4.84-0.66/2)\text{ nm}$ から $(4.84+0.66/2)\text{ nm}$ までの範囲、つまり 4.51 nm から 5.17 nm までの範囲の帯電粒子個数がカウントされ、これを ΔN で表示する。 $Dp=4.84\text{ nm}$ の前後の粒径範囲区分中心点は 4.23 nm と 5.54 nm 、それぞれの自然対数は、 $\ln 4.23=1.442$ 、 $\ln 4.84=1.577$ 、 $\ln 5.54=1.712$ となるから、 $\ln Dp$ の刻み幅 $\Delta \ln Dp$ は $1.712-1.577=0.135$ となる。つまり、図4のDMA20では、 $Dp=4.84\text{ nm}$ 付近において $dN/d(\ln Dp)=\Delta N/\Delta(\ln Dp)=\Delta N/0.135$ となる。各粒径範囲区分中心点 Dp ごとに測定した帯電粒子カウント数 ΔN から求めた $dN/d(\ln Dp)$ をプロットしてやれば、図7、8、9が得られる。このように、 $dN/d(\ln Dp)$ は、粒径 Dp の粒子個数の頻度を表す指標で、DMAの粒径分布表示によく使用されるものである。

【0042】以上よりまず図6は、ベンゼン濃度を 6.1 ppm の一定値に保ちながら、水分濃度を $3.2\times 10^0\text{ ppm}$ 、 $4.8\times 10^1\text{ ppm}$ 、 $6.7\times 10^3\text{ ppm}$ に変えて、DMAで篩い分けた正荷電粒子の粒径分布の測定結果である。水分濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなるのがわかる。CNCで測定した無帯電粒子も含めた粒子発生総個数は、水分濃度の小さい順に $1.9\times 10^3\text{ 個/cc}$ 、 $2.4\times 10^3\text{ 個/cc}$ 、 $1.0\times 10^4\text{ 個/cc}$ となり、水分濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなりながら、発生個数も増えていくことが明らかになった。

【0043】つぎに図7は、ベンゼン濃度を 14.1 ppm の一定値に保ちながら、水分濃度を $3.2\times 10^0\text{ ppm}$ 、 $4.8\times 10^1\text{ ppm}$ 、 $6.7\times 10^3\text{ ppm}$ に変えて、DMAで篩い分けた正荷電粒子の粒径分布の測定結果である。水分濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなるのがわかる。CNCで測定した無帯電粒子も含めた粒子発生総個数は、水分濃度の小さい順に $5.4\times 10^3\text{ 個/cc}$ 、 $6.7\times 10^3\text{ 個/cc}$ 、 $3.0\times 10^4\text{ 個/cc}$ となり、水分濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなりながら、発生個数も増えていくことが明らかになった。

【0044】さらに図8は、水分濃度を $6.7\times 10^3\text{ ppm}$ の一定値に保ちながら、ベンゼン濃度を 6.1 ppm 、 14.1 ppm に変えて、DMAで篩い分けた負荷電粒子の粒径分布の測定結果である。ベンゼン濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなるのがわかる。CNCで測定した無帯電粒子も含めた粒子発生総個数は、ベンゼン濃度の小さい順に $1.0\times 10^4\text{ 個/cc}$ 、 $3.0\times 10^4\text{ 個/cc}$ となり、ベンゼン濃度の増加とともに、発生粒子は大きくなりながら、発生個数も増えていくことが明らかになった。

【0045】以上説明したように、本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置によれば、所定の濃度に調整された水分および疎水性有機物ガスを含有する混合ガスに対してイオナイザにより、交流のコロナ放電を励起することにより、混合ガス中に疎水性有機物と水分の両者で構成された正と負の分子クラスタイオンが発生する。そしてこの正と負の分子クラスタイオンは、直ちにクーロン力の作用で結合・中和するので、nmサイズの水および疎水性有機物微粒子を短時間で安定的に生成することが可能である。さらにDMAのような分級手段によりある粒径範囲の超微粒子のみを分級して希釈することにより、既知粒径、既知濃度の超微粒子を標準粒子として供給することが可能となるので、均一性に優れたnmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生させることができる。

【0046】なお上記実施例では、有機物ガスと水分（水蒸気）を実質的に除去した精製空気が流れる管路中に、水分（水蒸気）と疎水性有機物ガスを所定の濃度になるように注入・混合したが、本発明はかかる例に限定されず、有機物ガスと水分（水蒸気）を除去したアルゴンや窒素などの不活性ガスが流れる管路中に、水分（水蒸気）と疎水性有機物ガスを所定の濃度になるように注入・混合することによっても、均一性に優れたnmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生することが可能である。

【0047】さらに、上記実施例では、図2および図3に示すように、ノズル11中に針状セラミックス被覆電極12を一本設けただけであったが、管路10および/またはノズル11の管路断面積を大きくして複数本の電極を設置する構成を採用することにより、粒子発生個数を増加させることが可能である。

【0048】さらに、上記実施例では、疎水性有機物ガスとしてベンゼンを使用した。本発明はかかるガスに限定されず、オクタン、トルエンなどの他の疎水性有機物ガスでも、ベンゼンと同様の効果を得ることが可能である。

【0049】なお、コロナ放電が直流の場合や、原料ガ

ス中に水分（水蒸気）または疎水性有機物ガスのいずれか一方のみしか含まれていない場合や、水分（水蒸気）と疎水性有機物ガスの両方が含まれていない場合には、いずれの場合も、本発明装置のように、nmサイズの粒子を発生することはできなかった。

【0050】また水分発生装置や疎水性有機物発生装置に関しては、図1に示す装置に限定されず、図11に示すように、水や疎水性有機物（液体）の液溜41を有する容器42に、精製空気や不活性ガスを吹き込み、その吹き込み流量を制御して水分や疎水性有機物の濃度を制御することができる。さらに、液溜を有する容器の一部ないしは全体を、例えば巻き線電気ヒータなどの加熱手段43で加熱して、熱電対44と組み合わせて加熱温度を制御して、水または疎水性有機物（液体）の蒸発量、および精製空気や不活性ガスに含まれるそれらの濃度を制御することもできる。要は、精製空気や不活性ガスの流量やその中に含まれる水と疎水性有機物の濃度を自在に制御して、粒子径の均一さ（単分散性）と発生濃度の安定性に優れたnmサイズの超微粒子発生が実現できればよい。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置によれば、粒子径が均一で、発生濃度の安定性に優れたnmサイズの超微粒子を発生させることが可能である。すなわち請求項1に記載の発明によれば、原料ガス供給手段により精製空気や不活性ガスなどの原料ガスを供給し、その原料ガスに対して混合ガス形成手段により水分（水蒸気）およびベンゼンなどの疎水性有機物ガスを所定の濃度に達するまで加え、その混合ガスに対して放電手段により、交流のコロナ放電を励起することにより、混合ガス中に疎水性有機物と水分の両方で構成された正と負の分子クラスタイオンが発生する。そしてこの正と負の分子クラスタイオンは、直ちにクーロン力の作用で結合・中和するので、nmサイズの水および疎水性有機物微粒子を短時間で安定的に生成することが可能である。

【0052】また請求項2に記載の発明によれば、ガス精製手段により原料ガス中に含まれる水分および有機ガスが実質的に除去されるので、この水分および有機ガスが実質的に除去された原料ガスをバックグラウンドとして、混合ガス形成手段による水分および疎水性有機物ガスの濃度調整を高い精度で正確かつ容易に行うことが可能となる。

【0053】さらに請求項3に記載の発明によれば、たとえば静電式粒度分布測定器のような分級手段によりある粒径範囲の超微粒子のみを分級して希釈することにより、既知粒径、既知濃度の超微粒子を標準粒子として供給することが可能となるので、均一性に優れたnmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生させることができる。

【0054】さらにまた請求項4に記載の発明のように、セラミックスなどの絶縁材で被覆された導電性の針状放電極を用いることにより、金属性の電極を用いた場合に生じるような放電時の酸化・スパッタ作用による電極の劣化と発塵を抑えることが可能なので、nmサイズの微粒子を安定的にかつ再現性よく発生させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置の一実施例の構成を示すブロック図である。

【図2】本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置の交流コロナ放電装置の概略を示す説明図である。

【図3】図2に示す交流コロナ放電装置の電極部分を示す概略的な断面図である。

【図4】本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置に適用可能なDMA（微分型移動度分析器）を示す説明図である。

【図5】正負両イオンの拡散による平衡荷電状態における平均荷電量の分布を示す図表である。

【図6】本発明に基づいてDMAで篩い分けた正荷電粒子の粒径分布（ベンゼン濃度6.1ppm、水分濃度変化）を示す説明図である。

【図7】本発明に基づいてDMAで篩い分けた正荷電粒子の粒径分布（ベンゼン濃度変化14.1ppm、水分濃度変化）を示す説明図である。

【図8】本発明に基づいてDMAで篩い分けた負荷電粒子の粒径分布（水分濃度6.7×10³ppm、ベンゼン濃度）を示す説明図である。

【図9】本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置に適用可能なCNC（凝縮核計数装置）を示す説明図である。

【図10】DMAで測定される帯電粒子の粒径範囲区分中心点D_pと、区分幅ΔD_pの関係を示した図表である。

【図11】本発明に基づいて構成された標準粒子発生装置に適用可能な水分または疎水性有機物発生装置の他の実施例を示す説明図である。

【図12】従来のシンクレアラメール型粒子発生器の説明図である。

【図13】従来のNaCl微粒子発生器の概略的な説明図である。

【図14】加熱急冷法によるNaCl粒子の粒度分布を示す図表である。

【図15】リュウらによる定出力アトマイザの構造を示す説明図である。

【図16】クリーンエア中の不純物ガス濃度を示す図表である。

【符号の説明】

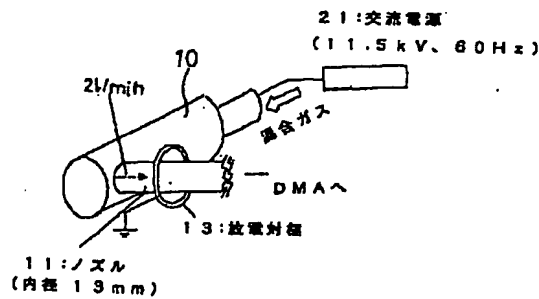
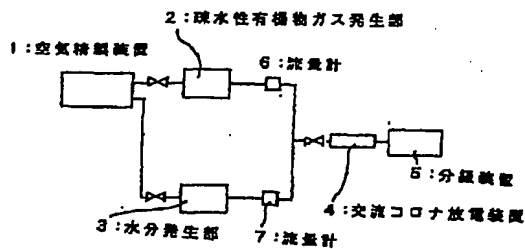
- 1 空気精製装置
- 2 疎水性有機物ガス発生部

- 3 水分発生部
- 4 交流コロナ放電装置
- 5 分級装置
- 6 流量計

- 7 流量計
- 11 ノズル
- 12 放電極
- 13 放電対極

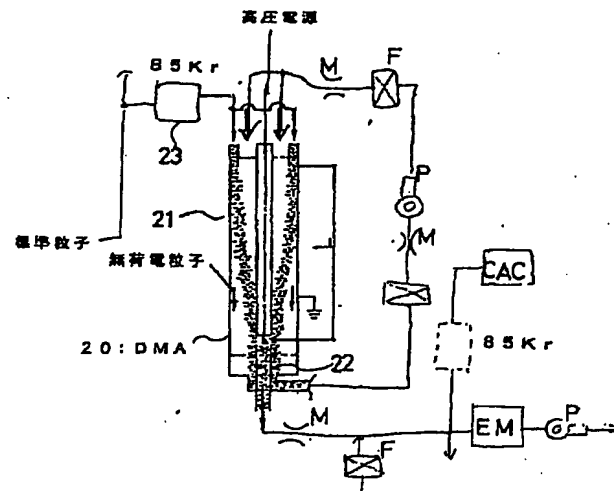
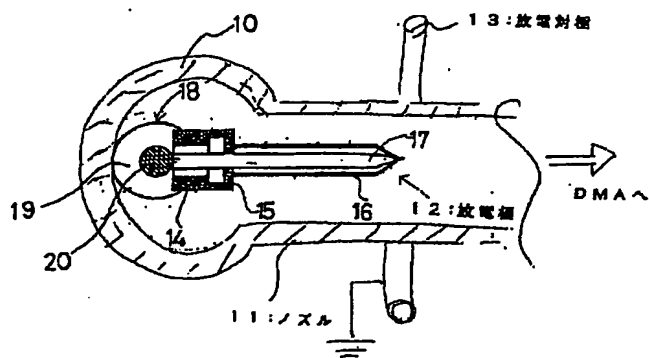
【図1】

【図2】

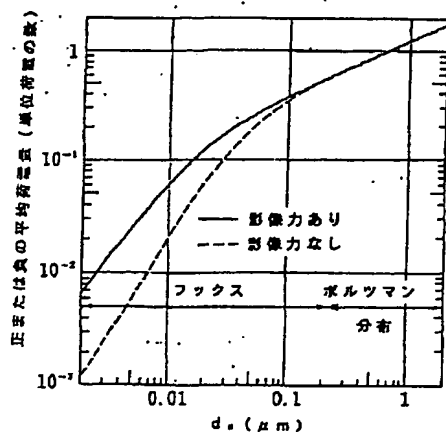


【図3】

【図4】

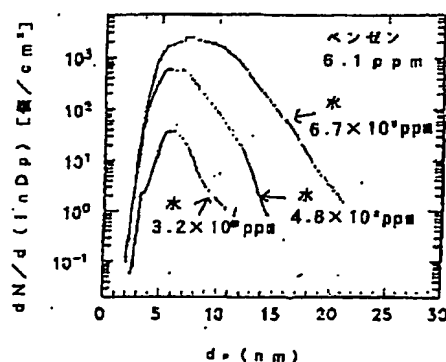


【図5】

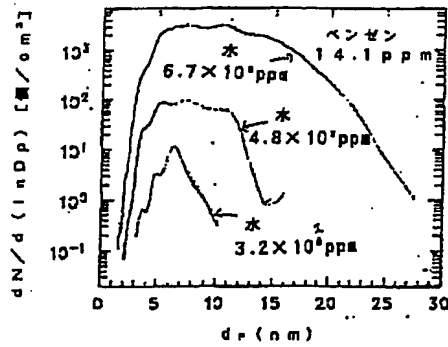


正負両イオンの拡散による平衡荷電状態における平均荷電量

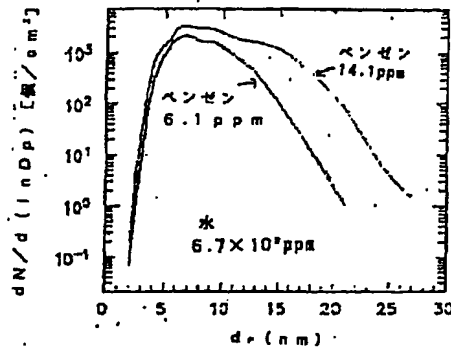
【図6】



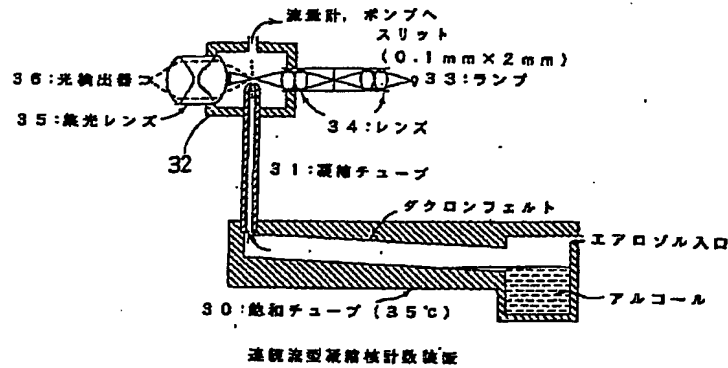
【図7】



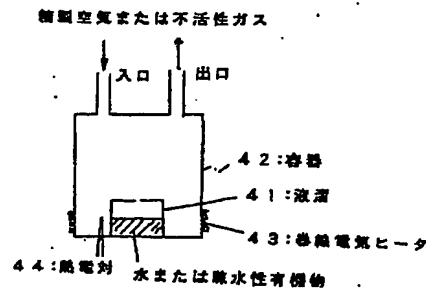
【図8】



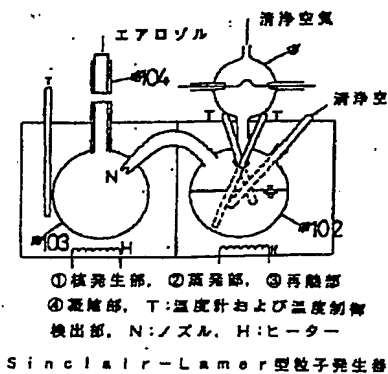
【図9】



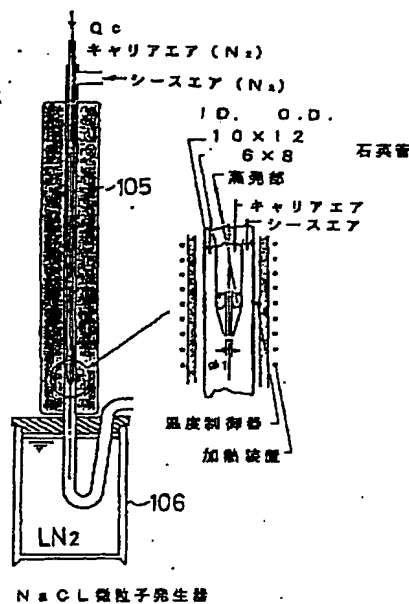
【図11】



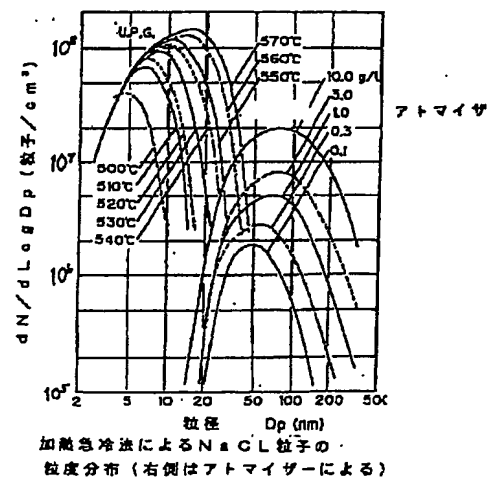
【図12】



【図13】



【図14】



【図10】

図14のDMAの粒径範囲区分

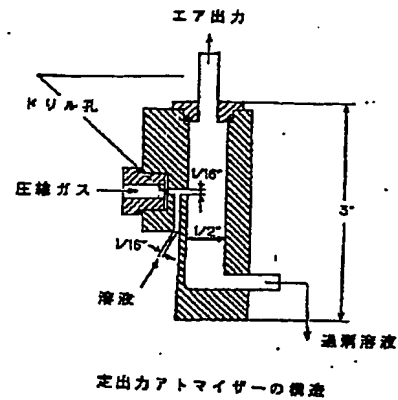
粒径 [nm]	ΔD_p [nm]	$\Delta I_n (DP)$ [-]
289.82	56.05	1.9179E-01
240.16	44.44	1.8346E-01
200.73	35.60	1.7591E-01
163.97	28.82	1.6928E-01
143.11	23.58	1.6358E-01
121.84	19.48	1.5876E-01
104.19	16.23	1.5473E-01
89.42	13.62	1.5136E-01
76.98	11.51	1.4857E-01
66.44	9.78	1.4628E-01
57.46	8.34	1.4434E-01
49.78	7.15	1.4274E-01
43.19	6.14	1.4141E-01
37.52	5.29	1.4030E-01
32.62	4.57	1.3938E-01
28.39	3.86	1.3860E-01
24.73	3.43	1.3795E-01
21.55	2.98	1.3740E-01
18.78	2.59	1.3693E-01
16.38	2.25	1.3654E-01
14.30	1.96	1.3621E-01
12.48	1.71	1.3592E-01
10.89	1.49	1.3568E-01
9.51	1.30	1.3547E-01
8.31	1.13	1.3529E-01
7.28	0.99	1.3513E-01
6.34	0.86	1.3500E-01
5.54	0.75	1.3489E-01
4.84	0.66	1.3479E-01
4.23	0.57	1.3470E-01
3.70	0.50	1.3463E-01
3.23	0.44	1.3457E-01
2.83	0.38	1.3451E-01
2.47	0.33	1.3446E-01
2.16	0.29	1.3442E-01
1.89	0.25	1.3438E-01
1.65	0.22	1.3435E-01
1.44	0.19	1.3433E-01
1.26	0.17	1.3430E-01
1.10	0.15	1.3427E-01
0.98	0.13	1.3427E-01
0.84	0.11	1.3424E-01
0.74	0.10	1.3423E-01
0.64	0.09	1.3422E-01
0.56	0.08	1.3420E-01
0.49	0.07	1.3420E-01
0.43	0.06	1.3418E-01
0.38	0.05	1.3418E-01
0.33	0.04	1.3419E-01
0.29	0.04	1.3417E-01
0.25	0.03	1.3417E-01
0.22	0.03	1.3416E-01

【図16】

クリーンエア中の不純物

不純物	濃度
H ₂	< 10
CO	< 10
CO ₂	< 10
CH ₄	< 10
H ₂ O	< 13
	(D. P. < -100℃)
SO _x	< 10
NO _x	< 10

【図15】



【手続補正書】

【提出日】平成6年4月7日

【図1】

【手続補正1】

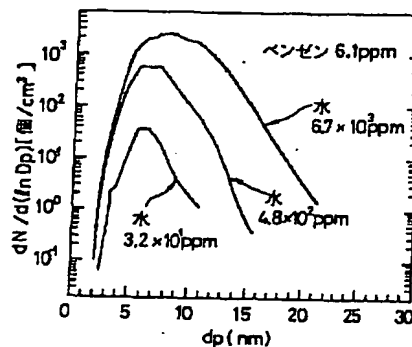
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【图2】



【手続補正 7】

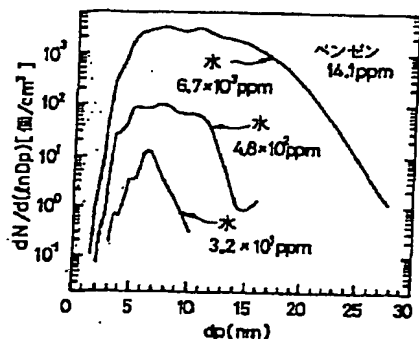
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 7

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 7】



【手続補正 8】

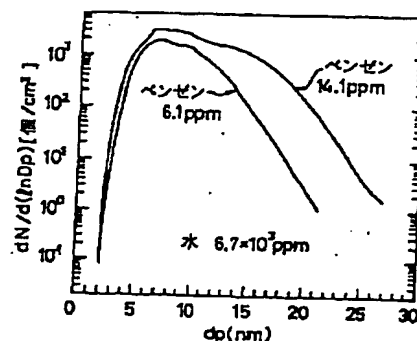
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 8】



【手続補正 9】

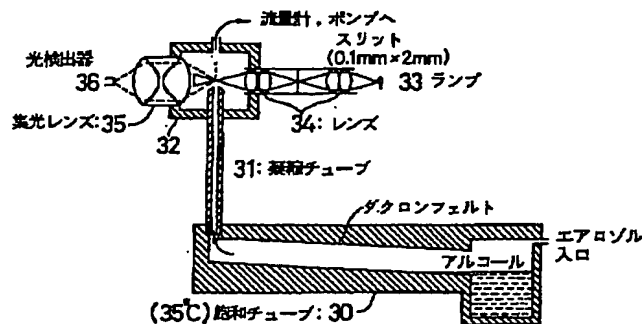
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 9】



連続流型凝縮核計数装置

【手続補正 10】

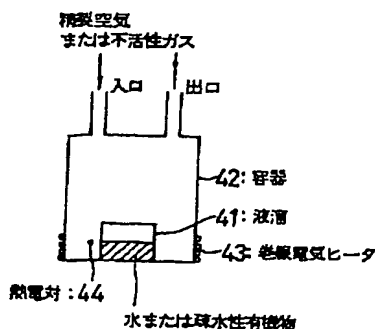
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 11】



【手続補正 11】

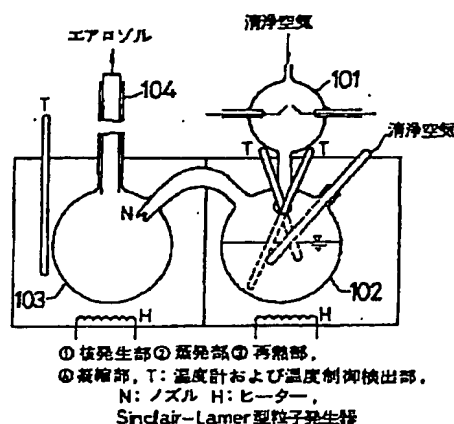
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 12

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 12】



【手続補正 12】

【補正対象書類名】図面

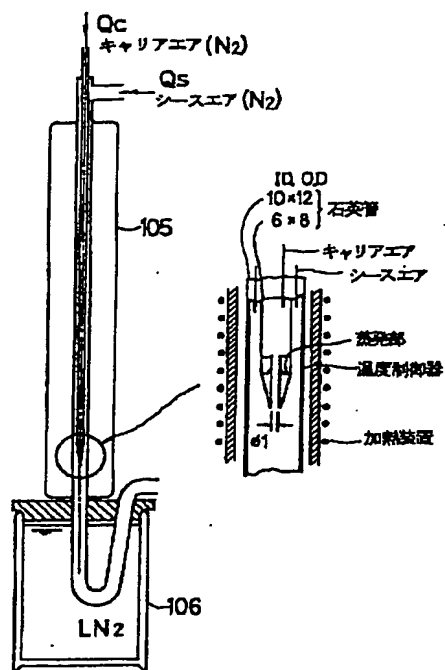
【補正対象項目名】図 13

【補正方法】変更

【補正内容】

【図13】

NaCL微粒子発生器



【手続補正14】

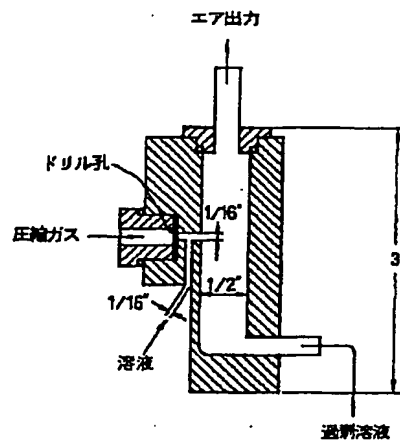
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図15

【補正方法】変更

【補正内容】

【図15】



定出力アトマイザーの構造

【手続補正13】

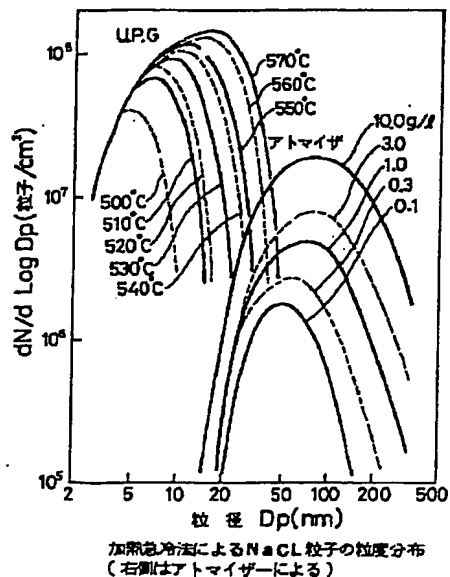
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図14

【補正方法】変更

【補正内容】

【図14】



【手続補正書】

【提出日】平成6年4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】 まず図6～図8に示すDMAで測定した粒径分布の縦軸表示 $dN/d(\ln D_p)$ [個/cm³]の意味について簡単に説明する。すでに説明したように、DMAは帯電した粒子をある粒径範囲区分ごとに測定するものである。図10は、図4のDMA20で測定される帯電粒子の粒径範囲区分中心点 D_p と、区分幅 ΔD_p の関係を示したものである。例えば、 $D_p=4.84\text{ nm}$ では $\Delta D_p=0.66\text{ nm}$ であるから、 $(4.84-0.66/2)\text{ nm}$ から $(4.84+0.66/2)\text{ nm}$ までの範囲、つまり 4.51 nm から 5.17 nm までの範囲の帯電粒子個数がカウントされ、これを ΔN で表示する。 $D_p=4.84\text{ nm}$ の前後の粒径範囲区分中心点は 4.23 nm と 5.54 nm 、それぞれの自然対数は、 $\ln 4.23=1.442$ 、 $\ln 4.84=1.577$ 、 $\ln 5.54=1.712$ となるから、 $\ln D_p$ の刻み幅 $\Delta \ln D_p$ は $1.712-1.577$

$=1.577-1.442=0.135$ となる。つまり、図4のDMA20では、 $D_p=4.84\text{ nm}$ 付近において $dN/d(\ln D_p)=\Delta N/\Delta(\ln D_p)=\Delta N/0.135$ となる。各粒径範囲区分中心点 D_p ごとに測定した帯電粒子カウント数 ΔN ～求めた $dN/d(\ln D_p)$ をプロットしてやれば、図6、7、8が得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】 本発明に基づいてDMAでふり分けした負荷電粒子の粒径分布（水分濃度 $6.7 \times 10^3\text{ ppm}$ 、ベンゼン濃度変化）を示す説明図である。

【手続補正3】

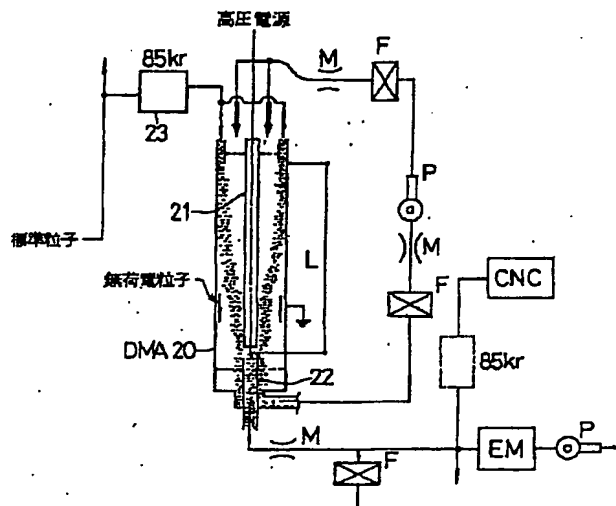
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月5日

【公開番号】特開平7-283098

【公開日】平成7年(1995)10月27日

【年通号数】公開特許公報7-2831

【出願番号】特願平6-89133

【国際特許分類第6版】

H01L 21/02

21/66

【FI】

H01L 21/02 Z

21/66 Z

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】 まず図6～図8に示すDMAで測定した粒径分布の縦軸表示 $dN/d(\ln D_p)$ 【個/cm³】の意味について簡単に説明する。すでに説明したように、DMAは帯電した粒子をある粒径範囲区分ごとに測定するものである。図10は、図4のDMA20で測定される帯電粒子の粒径範囲区分中心点 D_p と、区分幅 ΔD_p の関係を示したものである。例えば、 $D_p=4.84\text{ nm}$ では $\Delta D_p=0.66\text{ nm}$ であるから、 $(4.84-0.66/2)\text{ nm}$ から $(4.84+0.66/2)\text{ nm}$ までの範囲、つまり 4.51 nm から 5.17 nm までの範囲の帯電粒子個数がカウントされ、これを ΔN で表示する。 $D_p=4.84\text{ nm}$ の前後の粒径範囲区分中心点は 4.23 nm と 5.54 nm 、それぞれの自然対数は、 $\ln 4.23=1.442$ 、 $\ln 4.84=1.577$ 、 $\ln 5.54=1.712$ となるから、 $\ln D_p$ の刻み幅 $\Delta \ln D_p$ は $1.712-1.577$

$=1.577-1.442=0.135$ となる。つまり、図4のDMA20では、 $D_p=4.84\text{ nm}$ 付近において $dN/d(\ln D_p)=\Delta N/\Delta(\ln D_p)=\Delta N/0.135$ となる。各粒径範囲区分中心点 D_p ごとに測定した帯電粒子カウント数 ΔN ～求めた $dN/d(\ln D_p)$ をプロットしてやれば、図6、7、8が得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】 本発明に基づいてDMAでふるい分けした負荷電粒子の粒径分布(水分濃度 $6.7 \times 10^3\text{ ppm}$ 、ベンゼン濃度変化)を示す説明図である。

【手続補正3】

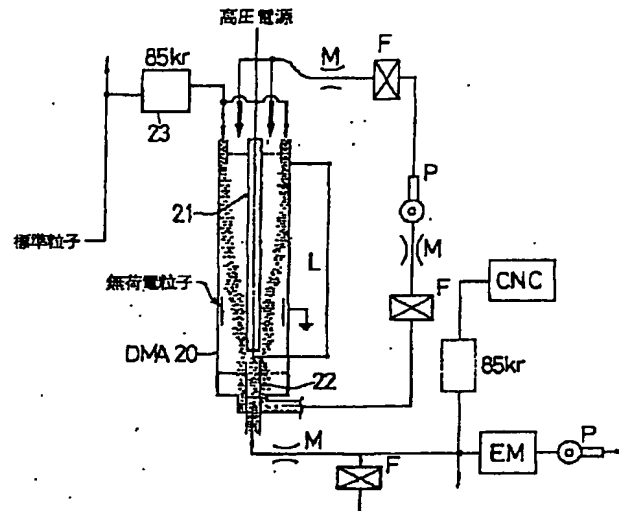
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成6年4月7日

【手続補正1】

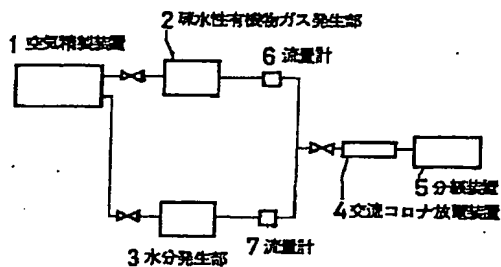
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正2】

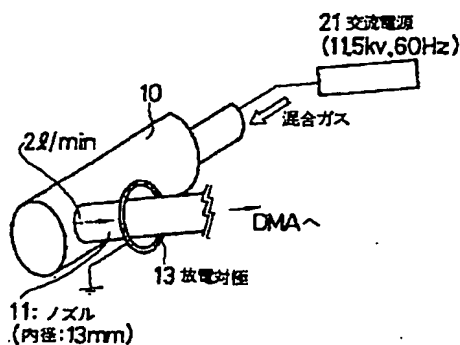
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



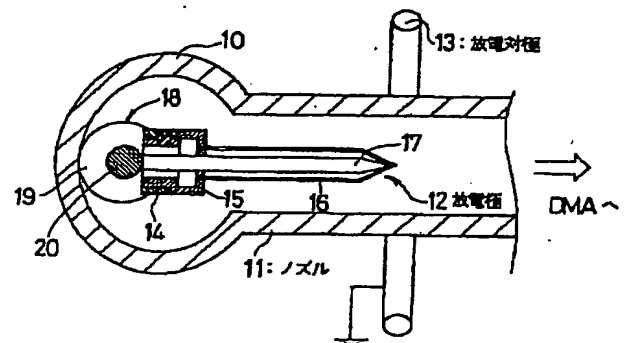
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

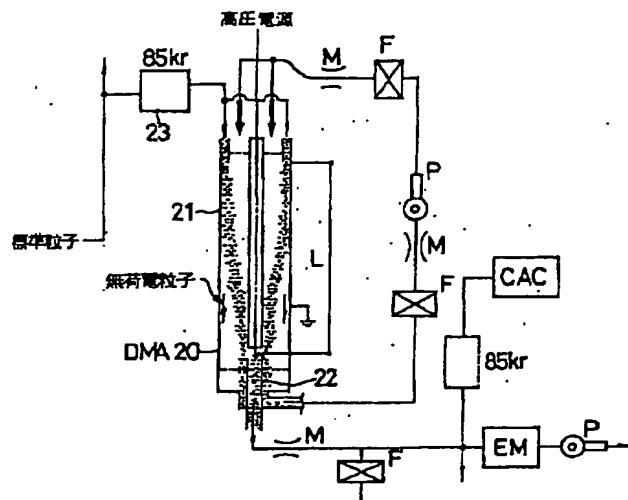
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

【手続補正3】



【手続補正5】

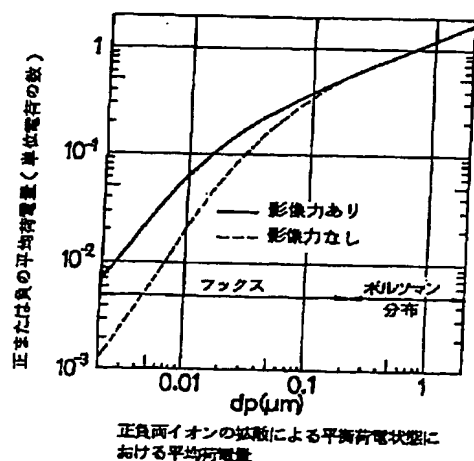
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】



【手続補正6】

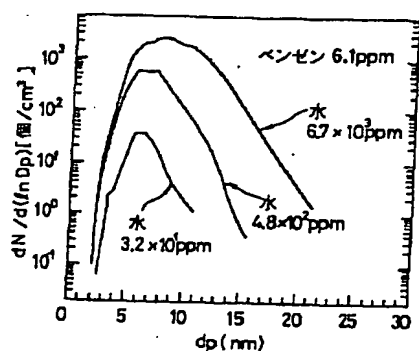
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



【手続補正7】

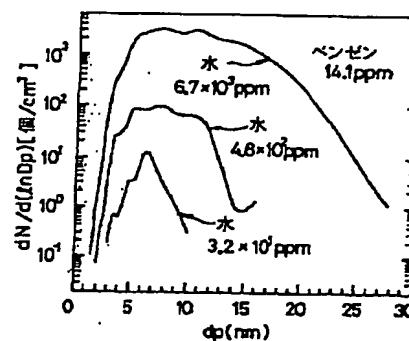
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正内容】

【図7】



【手続補正8】

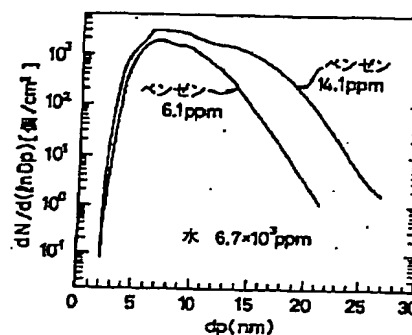
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】



【手続補正9】

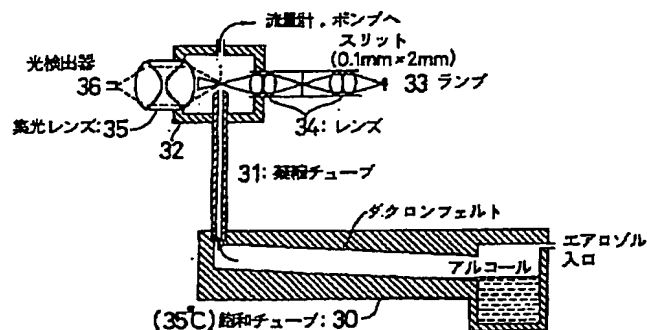
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図9

【補正方法】変更

【補正内容】

【図9】



連続流型凝縮核計数装置

【手続補正 10】

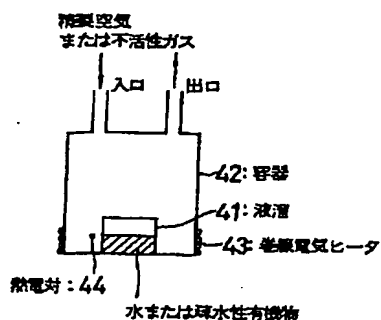
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 1

【補正方法】変更

【補正内容】

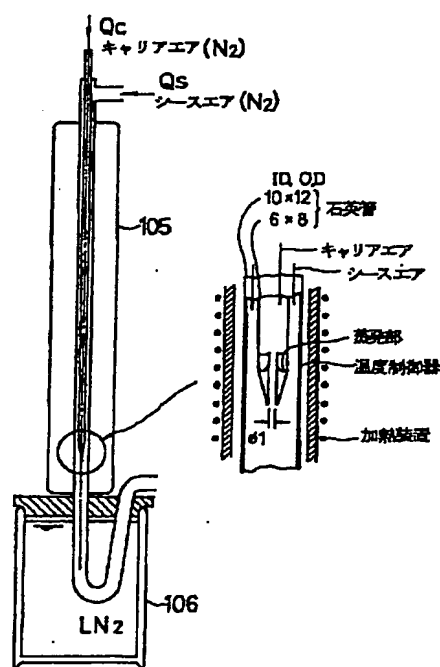
【図 1 1】



【補正内容】

【図 1 3】

NaCl 微粒子発生器



【手続補正 1 1】

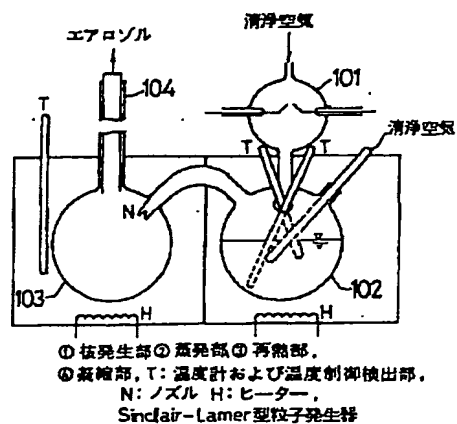
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1 2】



【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 4

【補正方法】変更

【補正内容】

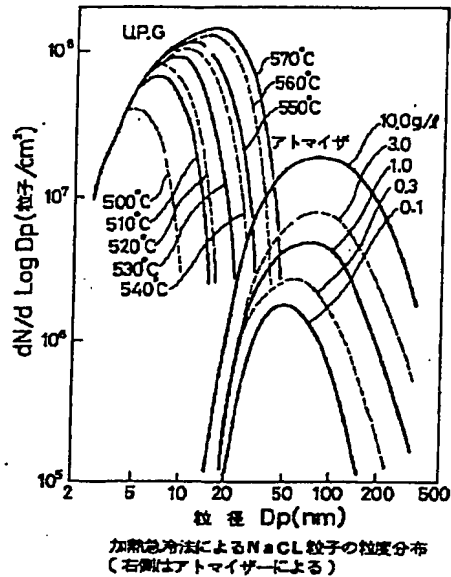
【図 1 4】

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 3

【補正方法】変更

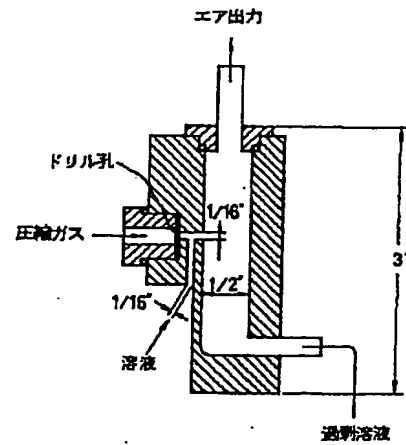


【補正対象項目名】図15

【補正方法】変更

【補正内容】

【図15】



定出力アトマイザーの構造

【手続補正14】

【補正対象書類名】図面

【手続補正書】

【提出日】平成11年1月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【発明が解決しようとする課題】以上の説明より明らか

なように、従来の標準粒子発生法のうち、nmサイズの粒子が得られるのは、「蒸発・凝縮法に基づく高融点粒子の発生」のみである。しかしながら、この方法には、高温に加熱して冷却するための電気炉や冷却装置を必要とすること、装置全体が大型化すること、高価であること、加熱部における蒸発物質の酸化を防ぐために通常はHeやN₂などの不活性ガスを流し続ける必要があることなどの問題点がありその解決が希求されていた。